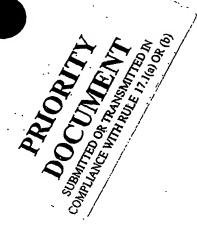


PCT/EP200 4 / 0 0 6 7 4

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT CONFÉDÉRATION SUISSE **CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

REC'D 1.5 JUL 2004 PCT WIPO



Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

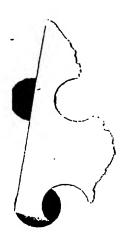
I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren Administration des brevets Amministrazione dei brevetti

Heinz Jenni

la propriété Intellec!



Patentgesuch Nr. 2003 1096/03

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

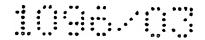
Pestizide aktive Oximderivate.

Patentbewerber: Syngenta Participations AG Schwarzwaldallee 215 4058 Basel

Anmeldedatum: 23.06.2003

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07C

Unveranderliches Exemplar Exemplaire invariable Esemplare immutabile



Pestizide aktive Oximderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft (1) Verbindungen der Formel

$$\begin{array}{c} R_{6} \\ O - N \\ R_{5} \end{array} \qquad \begin{array}{c} (R_{4})_{k} \\ A_{0} - T - A_{2} - W - A_{3} - Q \\ R_{2} \end{array} \qquad \begin{array}{c} (R_{3})_{m} \\ X_{2} \\ R_{2} \end{array} \qquad (I),$$

worin

 A_0 , A_1 und A_2 unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C_1 - C_6 Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit Halogen oder C_3 - C_6 Cycloalkyl substituiert ist;

A₃ eine C₁-C₆Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander einbis sechsmal mit Halogen oder C₃-C₆Cycloalkyl substituiert ist;

Y O, NR₁₁, S, SO oder SO₂;

X₁ und X₂ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₂-C₆Alkinyloxy, -S(=O)-C₁-C₆Alkyl, -S(=O)₂-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl oder C₃-C₆Haloalkinyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R₃ unabhängig voneinander sind;

Q O, NR₁₁, S, SO oder SO₂;

W O, NR₁₁, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₁₁- oder -NR₁₁-C(=O)-;

T eine Bindung, O, NR₁₁, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₁₁- oder -NR₁₁-C(=O)-;

D is CH or N:

 R_4 H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_1 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_3 - C_6 Alkoxycarbonyl, C_3 - C_6 Haloalkinyloxy, C_3 - C_6 Alkyl) oder C_3 - C_6 Alkyl) oder C_3 - C_6 Alkyl) oder C_3 - C_6 Alkyl)



worin die beiden Alkylgruppen unabhängig voneinander sind; wobei, wenn k grösser als 1 ist, die Substituenten R₄ unabhängig voneinander sind;

 R_5 C_1 - C_{12} Alkyl, welches mit ein bis fünf Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -N₃, NO₂, OH, C₃-C₆Cycloalkyl, C₃-C₆Cycloalkoxy, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyl, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₃-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆Alkoxy, -P(=O)(OC₁-C₆Alkyl)₂, -S(O)_q-R₁₃, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl) und N(C₁-C₆Alkyl)₂ substituiert ist;

C₃-C₈Cycloalkyl, welches ein- bis fünffach unabhängig voneinander substituiert ist mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₆Alkyl, Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl) und N(C₁-C₆Alkyl)₂, worin die beiden Alkylgruppen voneinander unabhängig sind;

-N(R₇)₂, worin die beiden R₇ voneinander unabhängig sind; -C(=O)-O-R₈, -C(=O)-R₉, -C(=O)-NH-R₉, -C(=N-O-R₉)R₁₀, -C(=N-NH-R₉)R₁₀, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl oder Heterocyclyl ist;

worin die Alkenyl und Alkinyl Radikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach unabhängig voneinander substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, -N₃, CN, NO₂, OH, C₃-C₆Cycloalkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkyl-C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl-C₁-C₆Alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkinyloxy-C₁-C₆alkyl, -P(=O)(OC₁-C₆Alkyl)₂, -S(O)_q-R₁₃, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl) und N(C₁-C₆Alkyl)₂, worin die beiden Alkylgruppen voneinander unabhängig sind;

und worin die unter R₅ genannten Heterocyclylradikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₃-C₆Cycloalkyl-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆ Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₃-C₈Cycloalkyl-C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl-



alkenylthio, C_1 - C_6 Haloalkylthio, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 Haloalkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Alkenyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_6 Alkinyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 Alkyl), C_1 - C_6 Alkylamino, C_1 - C_6 Alkoxycarbonylamino und C_1 - C_6 Alkylaminocarbonylamino;

oder, falls A_0 eine C_1 - C_6 Alkylenbrücke ist, R_5 C_3 - C_6 Alkylen bedeutet, welches mit einem der C-Atome von A_0 verbunden ist;

oder, wenn R₄ und die Gruppe --C(=NOR₆)R₅ in ortho-Stellung zueinander stehen, R₄ und R₅ gemeinsam eine C₂-C₆Alkylenbrücke bilden, worin eine oder zwei CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch O, NR₁₂, S oder SO ersetzt sein können, und worin die CH₂-Gruppen gegebenenfalls ein- oder zweifach durch Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl C₁-C₆Alkoxy oder C₁-C₆Haloalkoxy substituiert sind;

R₆ H, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder Benzyl, worin die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylradikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach unabhängig voneinander substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, -N₃, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₃-C₆Cycloalkyl-C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkylhio, C₂-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinylhio, C₃-C₆Alkinylhio, C₃-C₆Cycloalkyl-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alaloalkinyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₃-C₆Alkinyloxy-C₁-C₆alkyl, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂, C₁-C₆Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆Alkyl-carbonylamino

und die Aryl-, Heterocyclyl - und Benzylradikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach unabhängig voneinander substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkylthio, C₂-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinylthio, C₃-C₆Cycloalkyl-C₁-C₆Alkylthio, C₃-C₆Haloalkinyl, C₂-C₆Haloalkenylthio, C₁-C₆Alkoxy-



 C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 Haloalkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Alkenyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_6 Alkinyloxy- C_1 - C_6 alkyl, NH_2 , $NH(C_1$ - C_6 Alkyl), $N(C_1$ - C_6 Alkyl)₂, C_1 - C_6 Alkyl-carbonylamino, C_1 - C_6 Haloalkylcarbonylamino, C_1 - C_6 Alkoxycarbonylamino und C_1 - C_6 Alkyl-aminocarbonylamino;

 R_7 H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_1 - C_3 -Haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 Alkoxycarbonyl oder C_3 - C_8 Cycloalkyl;

R₈ H, C₁-C₁₂Alkyl welches unabhängig voneinander ein- bis fünfach mit Halogen, -N₃, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylthio, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂ oder C₁-C₆Alkyl-carbonylamino substituiert ist; C₃-C₈Cycloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₂-C₆Haloalkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder Benzyl, worin die Aryl, Heterocyclyl und Benzyl Radikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₆Alkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylthio, C₃-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₃-C₆Alkoxy-C₁-C₆Alkyl, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂, C₁-C₆Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆Alkylcarbonylamino, C₁-C₆Alkylaminocarbonylamino;

R₈ H, C₁-C₁₂Alkyl welches gegebenenfallis unabhängig voneinander ein- bis fünfach mit Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylthio, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂ oder C₁-C₆Alkyl-carbonylamino substituiert ist; C₃-C₆Cycloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₂-C₆Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder Benzyl, worin die Aryl-, Heterocyclyl- und Benzyl-Radikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₁-C₈Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₁-C₆Alkylthio, C₂-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinyl, C₁-C₆Alkylthio, C₂-C₆Alkenylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₁-C₆Alkylloalkylcarbonylamino, C₁-C₆Alkylloalkylloalkylcarbonylamino, C₁-C₆Alkylloalkylloalkylloalkylloarbonylamino, C₁-C₆Alkylloalkylloarbonylamino, C₁-C₆Alkylloalkylloarbonylamino, C₁-C₆Alkoxy-carbonylamino und C₁-C₆Alkylaminocarbonylamino;



R₁₀ H, C₁-C₁₂Alkyl, welches gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis fünfach mit Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylthio, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂ oder C₁-C₆Alkyl-carbonylamino substituiert ist; C₃-C₆Cycloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder Benzyl, worin die Aryl, Heterocyclyl und Benzyl Radikale umsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach substituiert mit Substituenten welche unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂, C₁-C₆Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆Haloalkylcarbonylamino, C₁-C₆Alkoxycarbonylamino und C₁-C₆Alkylaminocarbonylamino;

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₆Alkyl-carbonyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₃-C₆Cycloalkyl-C₁-C₆alkyl oder C₃-C₆Cycloalkylcarbonyl; und

R₁₃ H, C₁-C₆Alkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₃-C₆Alkinyl oder C₁-C₆Haloalkyl;

k 0, 1, 2, 3 oder 4;

m 1 oder 2; und

q 0, 1 oder 2 ist;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren, zur Bekämpfung von Schädlingen, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren ausgewählt ist, und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, Zwischenprodukte, und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, in freier Form oder in Salzform, zur Herstellung dieser Verbindungen, gegebenenfalls Tautomere, in freier Form oder in Salzform, dieser Zwischenprodukte und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Zwischenprodukte und ihrer Tautomeren.

In der Literatur werden gewisse Dihaloallylderivate als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämp-



fenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Acarina, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäss durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Die Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls ihre Tautomeren können Salze, z.B. Säureadditionssalze, bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z.B. Schwefelsäure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkancarbonsäuren, z.B. Essigsäure, wie gegebenenfalls ungesättigten Dicarbonsäuren, z.B. Oxal-, Malon-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z.B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoesäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C1-C4-Alkan- oder Arylsulfonsäuren, z.B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen der Formel (I) mit mindestens einer aciden Gruppe Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z.B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Weiterhin können gegebenenfalls entsprechende innere Salze gebildet werden. Bevorzugt ist die einerseits die freie Form. Unter den Salzen der Verbindungen der Formel (I) sind die agrochemisch vorteilhaften Salze bevorzugt. Vorstehend und nachfolgend sind unter den freien Verbindungen der Formel (I) bzw. ihren Salzen gegebenenfalls auch die ent-sprechenden Salze bzw. unter den Salzen auch die freien Verbindungen der Formel (I) zu verstehen. Entsprechendes gilt für Tautomere von Verbindungen der Formel (I) und deren Salze.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen, als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Halogencycloalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl und Halogenalkoxy, ist Fluor, Chlor, Brom oder lod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vor allem Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 20, vorzugsweise 1 bis und mit 18, vor allem 1 bis und mit 10,



besonders 1 bis und mit 6, vor allem 1 bis und mit 4, besonders 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt ist Methyl.

Alkylen ist ein geradkettiges oder verzweigtes Brückenglied; insbesondere handelt es sich um -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₃-, -CH₂-, -CH₂-, -CH₂-, -CH₃-, -CH₃

Alkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl und Alkylsulfonyloxy ist - jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfassten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome - entweder geradkettig, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, oder verzweigt, z.B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Alkenyl und Alkinyl - als Gruppen per se sowie als Strukturelemente von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkenyloxy, Halogenalkenyloxy, Alkinyloxy oder Halogenalkinyloxy - sind geradkettig oder verzweigt und enthalten jeweils zwei oder vorzugsweise eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung(en). Beispielhaft genannt seien Vinyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Prop-2-in-1-yl, But-2-in-1-yl und But-3-in-1-yl.

Cycloalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Alkyl - ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexyl, Cyclohexyl, Und Cyclooctyl. Bevorzugt sind, Cyclopentyl und Cyclohexyl, besonders Cyclopropyl.

Halogensubstituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl und Halogenalkoxy, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein können. Beispiele für Halogenalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkoxy - sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF2, CF3 oder CH2Cl; das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH2CF3, CF2CF3, CF2CCl3, CF2CHCl2, CF2CHF2, CF2CFCl2, CH2CH2Cl, CF2CHBr2, CF2CHClF, CF2CHBrF oder CCIFCHCIF; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl



oder Isopropyl, wie CH₂CHBrCH₂Br, CF₂CHFCF₃, CH₂CF₂CF₃, CF₂CF₂CF₃, CH(CF₃)₂ oder CH₂CH₂CH₂Cl; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie CF(CF₃)CHFCF₃, CF₂(CF₂)₂CF₃ oder CH₂(CF₂)₂CF₃.

Aryl bedeutet vor allem Phenyl oder Naphthyl, bevorzugt ist Phenyl.

Unter Heterocyclyl versteht man einen fünf- bis siebengliedrigen monocyclischen Ring, welcher ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, besonders N und S, enthält, oder ein bicyclisches Ringsystem, das sowohl nur in einem - wie beispielsweise in Chinolinyl, Chinoxalinyl, Indolinyl, Benzothiophenyl oder Benzofuranyl - als auch in beiden Ringen - wie beispielsweise in Pteridinyl oder Purinyl - unabhängig voneinander eines oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S, enthalten kann. Bevorzugt sind aromatische Heterocyclen, besonders Pyridyl, Pyrimidyl, s-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl, Tetrazolyl, Thienyl, Furanyl, Tetrahydrofuranyl, Pyranyl, Tetrahydropyranyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Triazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Benzothienyl, Chinolinyl, Chinoxalinyl, Benzofuranyl, Benzimidazolyl, Benzpyrrolyl, Benzthiazolyl, Indolyl, Cumarinyl, oder Indazolyl, welche bevorzugt über ein C-Atom gebunden sind; bevorzugt ist Thienyl, Thiazolyl, Benzofuranyl, Benzothiazolyl, Furanyl, Tetrahydropyranyl oder Indolyl; insbesondere Pyridyl oder Thiazolyl.

Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind

- (2) Verbindungen gemäss (1) der Formel (I) worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom, besonders Chlor sind;
- (3) Verbindungen gemäss (1) oder (2) der Formel (I) worin die Gruppe A_1 -T- A_2 eine Bindung ist;
- (4) Verbindungen gemäss (1) bis (3) der Formel (I) worin W Sauerstoff, -C(=O)O- oder -C(=O)NH-, besonders O ist;
- (5) Verbindungen gemäss (1) bis (4) der Formel (I) worin A₃ eine geradkettige Alkylenbrücke, besonders Ethylen, Propylen oder Butylen, ganz besonders Propylen, ist;
 - (6) Verbindungen gemäss (1) bis (5) der Formel (I) worin A₀ eine Bindung ist;
 - (7) Verbindungen gemäss (1) bis (6) der Formel (I) worin Q Sauerstoff ist;
 - (8) Verbindungen gemäss (1) bis (7) der Formel (I) worin Y Sauerstoff ist;
- (9) Verbindungen gemäss (1) bis (8) der Formel (I) worin R₁ und R₂ Brom oder Chlor, besonders Chlor, sind;



- (10) Verbindungen gemäss (1) bis (9) der Formel (I) worin R₃ Wasserstoff ist;
- (11) Verbindungen gemäss (1) bis (10) der Formel (I) worin R₄ Wasserstoff ist;
- (12) Verbindungen gemäss (1) bis (11) der Formel (I) worin D CH ist;
- (13) Verbindungen gemäss (1) bis (11) der Formel (I) worin D N ist;
- (14) Verbindungen gemäss (1) bis (13) der Formel (I) worin R₅ C₁-C₁₂Alk-oxy-C₁-C₁₂alkyl ist;
 - (15) Verbindungen gemäss (1) bis (13) der Formel (I) worin R₅ Heterocyclyl ist;
- (16) Verbindungen gemäss (1) bis (13) der Formel (I) worin R₄ und die Gruppe -C(=NOR₆)R₅ in ortho-Stellung zueinander stehen, R₄ und R₅ gemeinsam eine C₂-C₆Alkylen-brücke bilden, worin eine oder zwei CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch O, NR₁₂, S oder SO ersetzt sein können, und worin die CH₂-Gruppen gegebenenfalls ein- oder zweifach durch Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl C₁-C₆Alkoxy oder C₁-C₆Haloalkoxy substituiert sind.

Besonders bevorzugt sind die in den Tabellen aufgeführten Verbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), oder einem Salz davon, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) Eine Verbindung der Formel

$$\begin{bmatrix} R_{6} & & & & & & & \\ O-N & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\$$

worin A₀, A₁, A₂, A₃, D, T, W, Q, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, m und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Z₁ --C(=O)R₂₁ und R₂₁ H oder C₁-C₆Alkyl ist, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, vor allem einer Persäure, in eine Verbindung der Formel

worin Z_{2a} O-C(=O)-C₁-C₆Alkyl ist, und G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, überführt; entweder

(b) eine Verbindung der vorstehenden Formel (Illa) oder der Formel

worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z_{2b} einen Rest der Formel -Y-C(=O)R₂₂ ist, Y die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und R₂₂ gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, oder gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkyl-carbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₁-C₆Alkoxycarbonyl oder C₂-C₆Haloalkenyloxy substituiertes Phenyl ist, durch hydrolytische Spaltung in eine Verbindung der Formel

$$G-Z_3(IV)$$

überführt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z₃ YH ist, und Y die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben; oder

(c) eine Verbindung der Formel

worin Z₄ Y-CH₂-Phenyl ist, worin der Phenylrest gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkyl-carbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₁-C₈Alkoxy, C₁-C₈Haloalkoxy, C₁-C₆Alkoxycarbonyl oder C₂-C₆Haloalkenyloxy substituiert ist, G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Y die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, durch Abspaltung der Benzylgrupe in eine Verbindung der Formel (IV), wie vorstehend definiert, überführt;

(d) die so erhaltene Verbindung der Formel (IV) in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel

worin Hal ein Halogen, bevorzugt Brom oder Chlor, und Alkyl C₁-C₆Alkyl bedeutet, oder die beiden Alkylreste gemeinsam eine C₃-C₈Alkylenbrücke bilden, zu einer Verbindung der Formel

umsetzt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Z₅

bedeutet, worin Alkyl und Y die vorstehend genannten Bedeutungen haben;

(e) die so erhaltene Verbindung der Formel (VI) durch Entschützen der Acetalfunktion in Gegenwart einer Säure in eine Verbindung der Formel

überführt, worin Z_6 eine Gruppe -Y- CH_2 -C(=O)H ist, G die gleiche Bedeutung hat wie vorstehend für die Verbindung der Formel (II) definiert, und Y die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, entweder

- $^{\cdot}$ (f₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (VII) mit einer Verbindung der Formel C(X)₄, worin X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart eines Phosphins, umsetzt; <u>oder</u>
- (f₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit CCl₃-COOH oder mit Chloroform in Gegenwart einer starken Base, dann mit Essigsäureanhydrid und anschliessend mit Zinkpulver in Essigsäure umsetzt; oder
- (f₃) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ Fluor und X₂ Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit einer Verbindung der Formel CF₂X₂, der Formel CFx₃, der Formel CF₂XC(=O)ONa, oder der Formel CFX₂C(=O)ONa, in Gegenwart eines Phosphins umsetzt; oder
- (g₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel

worin L_3 eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet, und Hal Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt; oder



(g₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (IVa) oder (IVb) mit einer Verbindung der Formel

worin Hal ein Halogen, und X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(h) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wie unter (1) definiert, und worin Q O, NR₁₁ oder S ist, und R₁₁ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

$$R_6$$
 $O-N$
 A_0
 A_1
 A_2
 $W-A_3$
 A_1
 $(VIII)$

worin A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , D, T, W, R_4 , R_5 , R_6 und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L_1 eine Abgangsgruppe ist, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel

$$R_1$$
 Z (IX) ,

worin worin R_1 , R_2 , R_3 und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Q O, NR_{11} oder S und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehenden Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, und R_{11} die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, und die so erhaltene Verbindung der Formel

$$R_{6}$$
 $O-N$
 A_{0}
 A_{1}
 A_{1}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{3}
 A_{4}
 A_{5}
 A_{5}
 A_{5}
 A_{5}
 A_{6}
 A_{1}
 A_{1}
 A_{2}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{4}
 A_{5}
 A_{5}

worin A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , D, T, W, Q, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_8 , m und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, je nach Bedarf,

das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z, in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumsetzt.

In den Verbindungen der Formeln X/a bis X/f hat in Verbindung X/a Z die gleiche Bedeutung wie Z_1 in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung X/b hat Z die Bedeutung Z_2 wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(i₁) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin W O, NR₁₁, S, -O-C(=O)- oder –NR₁₁C(=O)- ist, und R₁₁ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

$$R_{6}$$
 $O-N$
 A_{0}
 A_{1}
 A_{1}
 A_{2}
 A_{1}
 A_{1}
 A_{2}
 A_{1}
 A_{1}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{4}
 A_{5}
 A_{5}
 A_{1}
 A_{1}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{4}
 A_{5}
 A_{5}

worin A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , D, T, W, R_4 , R_5 , R_6 , m und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, W_1 O, NR_{11} oder S ist, und R_{11} die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, mit einer Verbindung der Formel

worin A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , Q und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, L_2 eine Abgangsgruppe oder eine Gruppe Hal-C(=O)-, worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet, ist, und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, umsetzt; oder

(i₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin W O, NR₁₁, S, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR₁₁- bedeutet, und R₁₁ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

$$R_6$$
 $O-N$
 A_0
 A_1
 A_1
 A_2
 A_1
 A_2
 A_1
 A_2
 A_1
 A_2
 A_3
 A_4
 A_4
 A_4
 A_5
 A_5

worin A₀, A₁, A₂, D, T, R₄, R₅, R₆ und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L₁ eine Abgangsgruppe oder eine Gruppe -C(=O)-Hal, worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

worin W_2 O, NR_{11} oder S ist, und R_1 , R_2 , R_3 , R_{11} und m die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt,

und eine so erhaltene Verbindung der Formel (Xa) bis Xf)), wie vorstehend definiert, je nach Bedarf, das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z, in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumsetzt.

In den Verbindungen der Formeln XII/a bis XII/f beziehungsweise XIV/a bis XIV/f haben die Reste Z die gleiche Bedeutung wie vorstehend für die Verbindungen X/a bis X/f angegeben; also hat etwa in der Verbindung der Formel XII/a Z die gleiche Bedeutung wie Z_1 in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung XII/b hat Z die Bedeutung Z_2 wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(k) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VIII) wie vorstehend definiert, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel

$$R_1$$
 X_2
 X_2
 X_3
 X_4
 X_2
 X_3
 X_4
 X_2
 X_3
 X_4
 X_4
 X_5
 X_5
 X_5
 X_7
 X_8
 X_8
 X_8
 X_9
 X_9

worin R_1 , R_2 , R_3 , Q, X_1 , X_2 , Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(I) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XI) wie vorstehend definiert, in analoger Weise wie in Verfahrensvariante (i) mit einer Verbindung der Formel

worin A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , Q, Y, X_1 , X_2 und m die gleichen Bedeutungen wie unter (1) für Formel (I), und L_2 die gleichen Bedeutungen wie unter Formel (XII) angegeben, haben, umsetzt.

Die Verbindungen der Formeln (IIIa) und (IIIb), worin R_1 und R_2 Halogen sind, können erhalten werden, indem man

(m₁) eine Verbindung der Formel

$$H \rightarrow \begin{pmatrix} R_3 \end{pmatrix}_m Y - H$$
 $H \rightarrow Q \qquad H \qquad (XVII),$

worin R₃, Q, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, mit einer Verbindung der Formel Hal-C(=O)-Phenyl und Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, ist, umsetzt,

(m₂) die so erhaltene Verbindung der Formel

worin R₃, Q, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben halogeniert, und die so erhaltene Verbindung der Formel

$$R_1$$
 Y -C(=O)-Phenyl (XIX),

worin R_3 , Q, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und R_1 und R_2 Halogen sind, in Analogie zu Verfahren (k) weiterumsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man

(n1) eine Verbindung der Formel

worin A₀, A₁, A₂, A₃, D, T, W, Q, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, m und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, mit einer Verbindung der Formel R₆-O-NH₂, worin R₆ die gleiche Bedeutung hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben, oder einem Salz davon, umsetzt; oder

(n2) eine Verbindung der obigen Formel (XX) zuerst mit Hydroxlamin, oder einem Salz davon, zu einer Verbindung der Formel (I), worin R₆ Wasserstoff ist, und anschliessend gegebenenfalls mit einem Alkylierungsmittel, vorzugsweise einem Alkylhalogenid wie Methyliodid oder Ethyliodid, weiter umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin R_5 ein Alkyl ist, welches in α -Stellung ein Halogen oder ein Alkoxy trägt, ist, dadurch gekennzeichnet, dass man

(o) eine Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c} O \\ A_0 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} (R_4)_k \\ A_1 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} T \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} (R_3)_m \\ A_2 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} (XXIII), \\ \hline \end{array}$$

oder eine Verbindung der Formel

$$R_{6}$$
 A_{0}
 A_{1}
 A_{1}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{3}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{4}
 A_{5}
 A_{5

worin A₀, A₁, A₂, A₃, D, T, W, Q, R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, m und k die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und R₅₅ C₁-C₁₁Alkyl, mit einem Halogenierungsmittel umsetzt, und die so erhaltene Verbindung der Formel

oder der Formel

$$\begin{array}{c} R_{6} \\ O \\ N \\ A_{0} \end{array} \begin{array}{c} (R_{4})_{k} \\ A_{1} - T - A_{2} - W - A_{3} - Q \\ R_{2} \end{array} \begin{array}{c} (R_{3})_{m} \\ X_{2} \\ R_{55} \end{array} (Ib),$$

worin A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , D, T, W, Q, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_{55} , R_6 , m und k die gleichen Bedeutungen haben wie vorstehend für Formel (XXIIIa) angegeben und R eine Halogen bedeutet, oder

p) eine Verbindung der Formel (Ib) mit einem Alkohol bzw. einem Alkoholat umsetzt;

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin R_5 -C(=O)-O- R_8 , -C(=O)-R $_9$ oder -C(=O)-NH- R_9 ist, und R_8 , R_9 und R_{10} die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass man

(q) eine Verbindung der Formel

G

worin R_{56} -C(=O)-O-R₈, -C(=O)-R₉, oder -C(=O)-NH-R₉ ist, und R₈, R₉, R₁₀ und die übrigen Symbole die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, mit einem Alkylnitrit zu einer Verbindung der Formel (I), worin R₅ -C(=O)-O-R₈, -C(=O)-R₉ oder -C(=O)-NH-R₉ ist, R₈, R₉ und R₁₀ die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und R₆ Wasserstoff ist, und diese Verbindung der Formel (I) gegebenenfalls in Analogie zu Verfahrensschritt (n2) alkyliert.

Es versteht sich, dass die erfindungsgemässen Verfahren (n) bis (t) auch auf einer beliebigen Vorstufe ausgeführt werden können, und diese Vorstufen dann gemäss den Verfahren (a) bis (m) zur Verbindungen der Formel (I) verarbeitet werden können. Entsprechende Zwischenprodukte sind ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung. Es handelt sich dabei, sofern sie neu sind, um die Verbindungen der Formeln (II) bis (XXVI), in freier Form oder in Salzform sowie um die um die Verbindungen der Formeln

$$E \xrightarrow{(R_4)_k} A_1 \xrightarrow{T} A_2 \xrightarrow{W} A_3 \xrightarrow{L_1} (XXVII),$$

$$E \xrightarrow{(R_4)_k} A_1 \xrightarrow{T} A_2 \xrightarrow{W_1} H (XXVIII), \text{ und}$$

$$E \xrightarrow{(R_4)_k} A_1 \xrightarrow{T} A_2 \xrightarrow{L_1} (XXIX),$$

worin A₁, A₂, A₃, L₁, D, T, W₁, R₄, d und k die vorstehend definierten Bedeutungen haben und E Halogen oder eine Gruppe -CHO, -C(=O)-Alkyl oder -C(=O)-O-Alkyl ist. Es versteht sich, dass diese Zwischenprodukte zur Welterverarbeitung gegebnenenfalls durch Schutzgruppen geschützt werden müsse, etwa indem eine Ketofunktion als Ketal geschützt wird.

3

Für diese Zwischenprodukte der Formeln (II) bis (XXIX) gelten die gleichen Bevorzugungen wie sie für die Verbindungen der Formel (I) unter (2) bis (13) definiert sind.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z.B. in Ab- oder gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z.B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise von etwa -20°C bis etwa +150°C, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäss, unter Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Unter einer Abgangsgruppe wie etwa die vorstehend definierten Abgangsgruppen L₁ und L₂, beziehungsweise einem Gegenion, versteht man vor und nachstehend alle bei chemischen Reaktionen üblicherweise in Frage kommenden abspaltbaren Gruppen, wie sie dem Fachmann bekannt sind; vor allem OH, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, -O-Si(C₁-C₈-Alkyl)₃, -O-Aryl, -S-(C₁-C₈-Alkyl), -S-Aryl, -O-S(=O)₂U, -S(=O)U oder -S(=O)₂U, worin U gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl. Besonders bevorzugt als Abgangsgruppe sind Chlor oder Brom, Mesylat, Triflat, Tosylat, insbesondere Chlor; beziehungsweise Chlorid oder Bromid, besonders Chlorid.

<u>Verfahren (a):</u> Die Umsetzung wird in Essigsäure oder Halogenkohlenwasserstoffen wie Dichlormethan bei Temperaturen zwischen –20°C bis 100°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C durchgeführt. Als Oxidationsmittel werden zB. Wasserstoffperoxid,Persäuren wie Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, 3-Chlorperbenzoesäure oder Gemische wie Natriumperborat in Essigsäure verwendet

<u>Verfahren (b)</u>: Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder Alkohol/Wasser-Gemischen, in Gegenwart mit einer anorganischen Base wie NaOH oder KOH und bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C. Alternativ kann eine Aminolyse mit einem primären Amin wie n-Butylamin in einem Kohlenwasserstoff wie Toluol oder Benzol bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, durchgeführt werden.

<u>Verfahren (c):</u> Je nach Art des abzuspaltenden Benzylsubstituenten kann etwa unter einer Wasserstoffatmosphäre, bei 1 bis 150 bar Druck, besonders bei 1 bis 20 bar, und

unter Zusatz eines Katalyten, wie etwa Palladium/Kohle, in Alkoholen oder Ethern gearbeitet werden. Bevorzugte Reaktionstemperatur ist 0°C bis 120°C, vor allem 20°C bis 80°C.

Verfahren (d) und (g): Es wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, in Aceton oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, gearbeitet. Gegebenenfalls werden katalytische Mengen an Kaliumiodid oder Natriumiodid, beziehungsweise Phasentransferkatalyten wie Kronenether oder quaternäre Ammoniumsalze, zugesetzt.

<u>Verfahren (e)</u>: Es wird vorzugsweise in Aceton, Dichlormethan, Essigsäure, oder vorzugseise in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz einer Mineralsäure, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C, gearbeitet. Zur vollständigen Spaltung des Acetals wird bevorzugt eine starke Mineralsäure wie etwa Salzsäure, Schwefelsäure oder 4-Toluolsulfonsäure zugesetzt.

<u>Verfahren (f):</u> Zur Herstellung der Difluor-, Dichlor-, Dibrom-, Chlorfluor- und Bromfluorvinylverbindungen wird bei Reaktion mit CCl₄, CBr₄, CF₂X₂, CFX₃, CF₂XC(=O)ONa oder CFX₂C(=O)ONa, worin X Brom oder Chlor ist, und in Gegenwart eines Trialkyl- oder Triarylphospins gegebenenfalls unter Zusatz von Zinkpulver, durchgeführt. Man arbeitet in einem inerten Lösungsmittel wie etwa Benzol oder Toluol, oder einem Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C.

Zur Herstellung der Dichlorvinylverbindungen kann das Verfahren auch in Dimethylformamid, Benzol, Toluol, oder in Ethern, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, und in Gegenwart von Trichloressigsäure/Natriumtrichloroacetat, dann durch Zusatz von Essigsäureanhydrid, gegebenenfalls unter Zusatz von Base, wie etwa Triethylamin, und schliesslich durch Zusatz von Zink und Essigsäure durchgeführt werden.

Verfahren (h) und (k): Es wird vorzugsweise in Ethern, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, unter Zusatz einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, gearbeitet. Alternativ kann ein Kopplungsreagens wie beispielsweise Azodicarbonsäurediethyl- oder diisopropylester und Triphenylphospin verwendet werden.

Verfahren (i) und (i): Im Falle wo L₂ eine eine Gruppe Hal-C(=O)-, bedeutet, kann das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel wie in einem Ether oder in Toluol, bei 0°C bis



80°C, und in Gegenwart einer geeigneten Base etwa einem Trialkylamin, durchgeführt werden.

In den anderen Fällen wird in Ethern, in einem Amid wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, und bei 0°C bis 150°C gearbeitet. Als Base kann etwa Natriumhydrid verwendet werden.

<u>Verfahren (m₁):</u> Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel wie Dioxan, Dichlormethan, Acetonitril oder Toluol, bei 0 bis 100°C, und in Gegenwart einer Base durchgeführt.

<u>Verfahren (m₂):</u> Die Reaktion wird vorzugsweise in Wasser oder einem Chlorkohlenwasserstoff und mit einem Halogenierungsmittel wie Chlor, Brom, NaOCl oder tert.-Butylhypochlorit durchgeführt.

<u>Verfahren (n):</u> Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, in einem Amid wie Dimethylformamid, in Dimethylsulfoxid, in einem Ether wie Tetrahydrofuran, oder in einer organischen Base wie einem Trialkylamin, gearbeitet. Bevorzugte Arbeitstemperatur ist 0 °C bis 180 °C, besonders 20 °C bis 100 °C.

<u>Verfahren (o):</u> Bevorzugte Halogenierungsmittel sind Chlor, Brom und Cu BR₂. Als Lösungsmittel eignen sich besonders halogenierte Kohlenwasserstoffe wie etwa Tetrachlorkohlenstoff oder Methylenchlorid, sowie Ester wie etwa Essigsäureethylester. Bevorzugte Arbeitstemperatur ist 0 °C bis 180 °C, besonders 20 °C bis 100 °C.

<u>Verfahren (p):</u>Als Lösungsmittel eignen sich besonders halogenierte Kohlenwasserstoffe wie etwa Tetrachlorkohlenstoff oder Methylenchlorid, sowie Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Als Alkylnitrite kommen vor allem tert-Butylnitrit und isopentylnitirit in Frage. Die Reaktion wird bevorzugt in Gegenwart von Salzsäure ausgeführt.

Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 bis H8 beschriebenen Herstellungsverfahren.

Verfahrensgemäss oder auf andere Weise erhältliche Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Verbindungen der Formel (I) überführt werden, indem man einen oder mehrere Substituenten der Ausgangsverbindung der Formel (I) in üblicher Weise durch (einen) andere(n) erfindungsgemässe(n) Substituenten ersetzt.



Es ist dabei, je nach Wahl der dafür jeweils geeigneten Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien, möglich, in einem Reaktionsschritt nur einen Substituenten durch einen anderen erfindungsgemässen Substituenten zu ersetzen, oder es können in demselben Reaktionsschritt mehrere Substituenten durch andere erfindungsgemässe Substituenten ersetzt werden.

Salze von Verbindung der Formel (I) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen durch Behandeln der freien Verbindungen mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in die freien Verbindungen der Formel (I) überführt werden, z.B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Salze einer Verbindung der Formel (I) umgewandelt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z.B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration von im Molekül auftretenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen und/oder je nach Konfiguration von im Molekül auftretenden nichtaromatischen Doppelbindungen, als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomerengemische, wie Enantiomerengemische, z.B. Racemate, Diastereomerengemische oder Racematgemische, vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomerengemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäss - je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen - oder anderweitig erhältliche Diastereomerengemische, Racematgemische und Gemische von Doppelbindungsisomeren von Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomerengemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristalli-



sation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschluss-verbindungen, z.B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird, oder durch Überführung in diastereomere Salze und Trennung des auf diese Weise erhaltenen Diastereomerengemisches, z.B. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten durch fraktionierte Kristallisation, in die Diastereomeren, aus denen das gewünschte Enantiomere durch Einwirkung geeigneter Mittel freigesetzt werden kann.

Ausser durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäss auch durch allgemein bekannte Methoden der dia-stereoselektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z.B. indem man das erfindungsgemässe Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z.B. Enantiomere oder Diastereomere, oder Isomerengemisch, z.B. Enantiomeren-gemisch oder Diastereomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristallisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschliessen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindungen der Formel (I) bzw. deren Salzen führen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemässen Wirkstoffe kann sich dabei direkt, d.h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z.B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise jene, welche in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-736'252 Seite 5, Zeile 55, bis Seite 6, Zeile 55, erwähnt sind. Die dort erwähnten Schädlinge sind daher per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand miteingeschlossen.

Mit den erfindungsgemässen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d.h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z.B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Aepfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z.B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Oelfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder Erdnüsse; Gurkengewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Fasergewächse, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Citrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeergewächse, wie Avocado, Cinnamonium oder Kampfer; sowie Tabak, Nüsse, Kaffee, Eierfrüchte, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkautschukgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemässen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche mindestens einen der erfindungsgemässen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z.B. in einer speziellen Korngrösse, oder vorzugsweise zusammen mit mindestens einem der in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Formulierungshilfsstoffe dienen beispielsweise feste Trägerstoffe, Lösungsmittel, Stabilisatoren, "slow release"-Hilfsstoffe, Farbstoffe und gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe (Tenside). Als Träger- und Hilfsstoffe kommen hierbei alle bei Pflanzenschutzmitteln, insbesondere bei Schneckenbekämpfungsmittteln, üblicherweise verwendeten Stoffe in Frage. Als Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Verbindungen, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfsstoffe in den erfindungsgemäss eingesetzten Mitteln, kommen beispielweise die gleichen in Frage, wie sie in EP-A-736'252 beschrieben sind; sie sind per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand eingeschlossen.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, mindestens eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff: 1 bis 95%, vorzugsweise 5 bis 20%

Tensid: 1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis20 %

Lösungsmittel: 5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%



Stäubemittel:

Wirkstoff: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%

fester Trägerstoff: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff: 5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%

Wasser: 94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%

Tensid: 1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff: 0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%

Tensid: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%

fester Trägerstoff: 5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate:

Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%

fester Trägerstoff: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen und der sie enthaltenden Mittel gegen tierische Schädlinge lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden, Akariziden oder Nematiziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen zum Beispiel Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Neonicotinoide und Bacillus thuringiensis-Präparate.

Besonders geeignete Mischungspartner sind etwa: Azamethiphos; Chlorfenvinphos; Cypermethrin, Cypermethrin high-cis; Cyromazine; Diafenthiuron; Diazinon; Dichlorvos; Dicrotophos; Dicyclanii; Fenoxycarb; Fluazuron; Furathiocarb; Isazofos; Jodfenphos; Kinoprene; Lufenuron; Methacriphos; Methidathion; Monocrotophos; Phosphamidon; Profenofos; Diofenolan; eine Verbindung erhältlich aus dem Bacillus thuringiensis Stamm GC91 oder aus dem Stamm NCTC11821; Pymetrozine; Bromopropylate; Methoprene; Disulfoton; Quinalphos; Tau-Fluvalinate; Thiocyclam; Thiometon; Aldicarb; Azinphos-Methyl; Benfuracarb; Bifenthrin; Buprofezin; Carbofuran; Dibutylaminothio; Cartap; Chlorfluazuron; Chlorpyrifos; Cyfluthrin; Lambda-Cyhalothrin; Alpha-Cypermethrin; Zeta-Cypermethrin; Deltamethrin; Diflubenzuron; Endosulfan; Ethiofencarb; Fenitrothion; Fenobucarb; Fenvalerate;



Formothion; Methiocarb; Heptenophos; Imidacloprid; Isoprocarb; Methamidophos; Methomyl; Mevinphos; Parathion; Parathion-Methyl; Phosalone; Pirimicarb; Propoxur; Teflubenzuron; Terbufos; Triazamate; Fenobucarb; Tebufenozide; Fipronil; Beta-Cyfluthrin; Silafluofen; Fenpyroximate; Pyridaben; Fenazaquin; Pyriproxyfen; Pyrimidifen; Nitenpyram; Acetamiprid; Avermectin B1 (Abamectin); Emamectin; Emamectin-Benzoat; Spinosad; ein Pflanzenextrakt welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Nematoden enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat erhältlich aus Bacillus subtilis; ein Präparat welches Pilze enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Viren enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; Chlorfenapyr; Acephate; Acrinathrin; Alanycarb; Alphamethrin; Amitraz; Az 60541; Azinphos A; Azinphos M; Azocyclotin; Bendiocarb; Bensultap; Beta-Cyfluthrin; Bpmc; Brofenprox; Bromophos A; Bufencarb; Butocarboxim; Butylpyridaben; Cadusafos; Carbaryl; Carbophenothion; Chloethocarb; Chlorethoxyfos; Chlormephos; Cis-Resmethrin; Clocythrin; Clofentezine; Cyanophos; Cycloprothrin; Cyhexatin; Demeton M; Demeton S; Demeton-S-Methyl; Dichlofenthion; Dicliphos; Diethion; Dimethoate; Dimethylvinphos; Dioxathion; Edifenphos; Esfenvalerate; Ethion; Ethofenprox; Ethoprophos; Etrimphos; Fenamiphos; Fenbutatin Oxide; Fenothiocarb; Fenpropathrin; Fenpyrad; Fenthion; Fluazinam; Flucycloxuron; Flucythrinate; Flufenoxuron; Flufenprox; Fonophos; Fosthiazate; Fubfenprox; HCH; Hexaflumuron; Hexythiazox; IKI-220; Iprobenfos; Isofenphos; Isoxathion; Ivermectin; Malathion; Mecarbam; Mesulfenphos; Metaldehyde; Metolcarb; Milbemectin; Moxidectin; Naled; Nc 184; Omethoate; Oxamyl; Oxydemeton M; Oxydeprofos; Permethrin; Phenthoate; Phorate; Phosmet; Phoxim; Pirimiphos M; Pirimiphos E; Promecarb; Propaphos; Prothiofos; Prothoate; Pyrachlophos; Pyridaphenthion; Pyresmethrin; Pyrethrum; Tebufenozide; Salithion; Sebufos; Sulfotep; Sulprofos; Tebufenpyrad; Tebupirimphos; Tefluthrin; Temephos; Terbam; Tetrachlorvinphos; Thiacloprid; Thiafenox; Thiamethoxam, Thiodicarb; Thiofanox; Thionazin; Thuringiensin; Tralomethrin; Triarathene; Triazophos; Triazuron; Trichlorfon; Triflumuron; Trimethacarb; Vamidothion; Xylylcarb; Yl 5301/5302; Zetamethrin; DPX-MP062 - Indoxacarb; Methoxyfenozide; Bifenazate; XMC (3,5-Xylyl Methylcarbamate); oder das Pilz Pathogen Metarhizium Anisopliae; ganz besonders Fipronil, Thiamethoxam oder Lambda-cyhalothrin.

Die erfindungs-gemässen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z.B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z.B. epoxidiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere



Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z.B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Nematozide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei Abwesenheit von Hilfsstoffen z.B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z.B. auf eine bestimmte Korngrösse, und bei Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Mittel und die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen oder Giessen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel tränkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z.B. in den Boden, einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, einschliesslich genetisch modifiziertem Vermehrungsgut, z.B. Saatgut, wie Früch-ten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z.B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel tränkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Aus-



bringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z.B. bei der Aussaat in die Saatfurche, appliziert werden. Diese Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsgut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius, Mischungsverhältnisse von Lösungsmitteln in Volumenanteilen angegeben.

Herstellungsbeispiele:

<u>Beispiel H1)</u>: Herstellung von N-{(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy}-phenoxy}-phenyl)-[(E)-ethoxyimino]-methyl}-2,2,2-trifluor-acetamid der Formel

H1.1) 9g 3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-benzonitril und 1.96g Hydroxylamin Hydrochlorid werden in 200ml Etanol vorgelegt. Nach Zugabe von 4.75ml Triethylamin wird während 48 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt und der Rückstand in Etylacetat aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser wird die organische Phase eingeengt. Man erhält 4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy}-N-hydroxy-benzamidin vom Schmelzpunkt 146-148°C.

H1.2) Eine Lösung von 790mg 4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-N-hydroxy-benzamidin in 20ml Dimethylformamid wird in 15min. bei 0-5°C zu 80mg Natriumhydrid 55%ig in 10ml Dimethylformamid getropft. Nach 3 Stunden rühren bei 0-5°C werden 256mg Ethyljodid zugegeben. Nach 16 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phasen und Reinigung über Kieselgel erhält man 4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-N-ethoxy-benzamidin.

H1.3) 199mg 4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-N-ethoxy-benzamidin, 40mg Triethylamin und 69mg Trifluoressigsäureanhydrid werden in 4ml Dichlormethan 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf verdünnte Salzsäure gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach einengfen der



organischen Phasen und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 1.36 (t,3H), 2.29 (m,2H), 4.10-4.35 (m,6H), 4.59(d,2H),6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.95 (d,2H), 7.42 (d,2H), 8.62 (s,1H)

<u>Beispiel H2):</u> Herstellung von 6-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy}-propoxy}-3,4-dihydro-2H-naphthalin-1-on O-methyl-oxim der Formel

$$\bigcup_{C_{i}} \bigcup_{C_{i}} \bigcup_{C$$

H2.1) 1.1g Methansulfonsäure 3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl ester, 1.1g Kaliumcarbonat und 0.45g 6-Hydroxy-1-tetralon werden in 10ml Dimethylformamid während 17 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phasen und Reinigung über Kieselgel erhält man 6-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-3,4-dihydro-2H-naphthalin-1-on

H2.2) 1.24g 6-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-3,4-dihydro-2H-naphthalin-1-on, 0.23g Natriumacetat und 0.23g O-Methylhyroxy<lamin Hydrochlorid werden in 10ml Ethanol während 18 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phasen und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung. Smpt. 75-77°C (Tabelle Verbindung

<u>Beispiel H3):</u> Herstellung von 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy}-phenyl)-2-methoxy-ethanon O-methyl-oxim der Formel

H3.1) 3.0g 2-Brom-1-(4-hydroxy-phenyl)-ethanon in 25ml Methanol werden in 10 min. zu einer Lösung von 7.5g Natriummethylat in 80ml Methanol getropft. Dann wird während 45min. bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, auf verdünnte Salzsäure gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach dem Einengen der organischen Phasen und



Kristallisation aus Diethylether erhält man 1-(4-Hydroxy-phenyl)-2-methoxy-ethanon. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 3.50 (s,3H), 4.70 (s,2H), 6.62 (s,1H), 6.91 (d,2H), 7.89 (d,2H)

H3.2) 1.8g Methansulfonsäure 3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl ester, 1.8g Kaliumcarbonat und 1.97g 1-(4-Hydroxy-phenyl)-2-methoxy-ethanon werden in 30ml Dimethylformamid während 17 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phasen und Reinigung über Kieselgel erhält man 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-2-methoxy-ethanon.

H3.3) 296mg 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-2-methoxy-ethanon, 56mg O-Methylhydroxylamin Hydrochlorid und 55mg Natriumacetat werden in 4ml Methanol während 24 Stunden bei Raumtemperatuir gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phasen und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung als E/Z Gemisch. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 2.30 (m,2H), 3.32+3.46(s+s,3H), 3.93+3.99 (s+s,3H), 4.18 (t,2H), 4.29 (m,2H), 4.53-4.61 (m,4H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.91 (d,2H), 7.62 (d,2H)

<u>Beispiel H4):</u> Herstellung von 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-propan-1,2-dion 1-(O-methyl-oxim) der Formel

H4.1) Bei 0-2°C werden 4.3g Azodicarbonsäure-diisopropylester zu 5.6g Triphenyl-phosphin in 100ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 30min. rühren wird eine Lösung von 6.7g 3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propan-1-ol und 2.9g 1-(4-Hydroxy-phenyl)-propan-2-on in 100ml Tetrahydrofuran bei 0-2°C in 45min. zugetropft. Nach 2 Stunden bei 0 bis 2°C und 6 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeengt und der Rückstand über Kieselgel gereinigt. Man erhält 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-propan-2-on. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 2.16 (s,3H), 2.30 (m,2H), 3.63 (s,2H), 4.17 (t,2H), 4.27 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.90 (d,2H), 7.11 (d,2H)

H4.2) 2.0g 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-propan-2-on werden in 4ml HCl 5%ig in Dioxan vorgelegt, dann werden 0.6g Isopentylnitrit



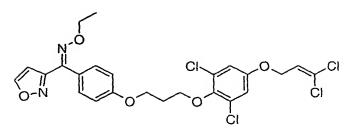
zugetropft. Nach 1 Stunde rühren bei Raumtemperatur werden 0.8ml Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-propan-1,2-dion 1-oxim. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz :2.30 (m,2H), 2.51 (s,3H), 4.16 (t,2H), 4.30 (t,2H), 4.58 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.84 (s,2H), 6.98 (d,2H), 7.34 (d,2H), 8.30 (s,1H)

H4.3) 0.8g 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-propan-1,2-dion 1-oxim, 0.43g Kaliumcarbonat und 0.26g Methyljodid werden in 10ml Dimethylformamid während 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz :2.30 (m,2H), 2.51 (s,3H), 4.08 (s,3H), 4.15 (t,2H), 4.29 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.95 (d,2H), 7.30 (d,2H)

<u>Beispiel H5):</u> Herstellung von 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-propan-1,2-dion bis-(O-methyl-oxim) der Formel

0.23g 1-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-propan-1,2-dion 1-(O-methyl-oxim) und 44mg O-Methylhydroxylamin Hydrochlorid werden in 5ml Pyridin während 2 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt, der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 2.12 (s,3H), 2.30 (m,2H), 3.88 (s,3H), 3.94 (s,3H), 4.17 (t,2H), 4.29 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.91 (d,2H), 7.29 (d,2H)

<u>Beispiel H6):</u> Herstellung von (4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichior-allyloxy)-phenoxy}-phenyl)-isoxazol-3-yl-methanon O-ethyl-oxim



H6.1) 40ml Isopentylnitrit werden bei 0°C langsam zu einer Lösung von 15g 4-Methoxy-acetophenon und 77ml 5.2 N HCl in Dioxan in 77ml Diethylether getropft und anschliessend während 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Natriumchloridlösung und 200ml Diethylether gegossen und mit Diethylether extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase erhält man als Rohprodukt 4-Methoxyphenylglyoxylhydroxamylchlorid.

H6.2) 27.3g dieses Rohproduktes und 38.5ml Butylvinylether in 200ml Isopropanol werden bei 0°C portionenweise mit 16.8g Natriumhydrgencarbonat versetzt. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur weden 200ml tert. Butylmethylether zugegeben und das Reaktionsgemisch wird filtriert. Nach einengen des Filtrates und Reinigung über Kieselgel erhält man 5-Butoxy-3-(4-methoxybenzoyl)-2-isoxazolin.

H6.3) 20.4g 5-Butoxy-3-(4-methoxybenzoyl)-2-isoxazolin und 1.4g p-Toluolsulfonsäure in 200ml Toluol werden 8 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dann wird mit 50ml Natriumhydrogencarbonat-lösung verrührt und die Wasserphase abgetrennt. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man 3-(4-Methoxybenzoyl)isoxazol als farblose Kristalle, Smp: 71-73°C.

H6.4) 13g 3-(4-Methoxybenzoyl)isoxazol in 200ml Dichlormethan werden bei -70°C langsam mit 9.2ml Bortribromid in 40ml Dichlormethan versetzt und anschliessend 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden bei 0°C 50ml Methanol zugetropft, eingeengt und der Rückstand mit 100ml Salzsäure 1N und 300ml Ethylacetat verrührt. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man 3-(4-Hydroxybenzoyl)isoxazol als beige Kristalle, Smp: 125-127°C

H6.5) 1.26g Triphenylphosphin in 30ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C mit 0.93ml Azodicarbonsäure-diisopropylester versetzt und 30min. gerührt. Dann werden 0.76g 3-(4-Hydroxybenzoyl)isoxazol und 1.38g 3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propan-1-ol in 10ml Tetrahydrofuran zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches und Reinigung über Kieselgel erhält man (4-{3-[2,6-



Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-isoxazol-3-yl-methanon. als farbloses Oel.

H6.6) 486mg (4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-isoxazol-3-yl-methanon in 25ml Pyridin werden mit 184mg O-Ethylhydroxylamin-hydrochlorid 24 Stunden bei 110°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt und der Rückstand mit tert. Butylmethylether und 0.5N Salzsäure verrührt. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung.

<u>Beispiel H7:</u> Herstellung von 3-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy}-phenyl)-cyclohexanon O-methyl-oxim

H7.1) Zu einer Lösung von 20ml Bromanisol in 600ml Diethylether werden bei 0°C 100ml n-Buthyllithium 1.6M in Hexan zugetropft. Nach 2 Stunden werden 20.2ml 3-Ethoxy-2-cyclohexanon in 80ml Diethylether zugetropft. Nach 3 Stunden werden 100ml Salzsäure 3N zugetropft. Die organische Phase wird abgetrennt, eingengt und der Rückstand über Kieselgel gereinigt. Man erhält 3-(4-Methoxyphenyl)-2-cyclohexen-1-on als farblose Kristalle, Smp: 83-85°C.

H7.2) 15.15g 3-(4-Methoxyphenyl)-2-cyclohexen-1-on in 400ml Methanol werden mit 1.5g Palladium 5% auf Aktivkohle versetzt und während 4 Stunden in einer Wasserstoff-atmosphäre gerührt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Reaktionsgemisch wird eingeengt. Das so erhaltene Gemisch wird in 200ml Dichlormethan gelöst und mit 26.9g Pyridiniumdichromat und 2.1g Pyridinium-trifluoracetat während 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dekantiert, eingengt und über Kieselgel gereinigt. Man erhält 3-(4-Methoxyphenyl)cyclohexanon als farbloses Oel.

H7.3) 1.28g 3-(4-Methoxyphenyl)cyclohexanon in 6.4ml Acetanhydrid werden langsam mit 2.12ml 48% wässriger Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach 4 Stunden am Rückfluss wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man 3-(4-Hydroxyphenyl)cyclohexanon als Oel.



H7.4) 0.52 g Triphenylposphin in 20ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C mit 0.39ml Azodicarbonsäure-diisopropylester versetzt. Nach 30min. werden 289mg 3-(4-Hydroxyphenyl)cyclohexanon und 554mg 3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propan-1-olin 10ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeengt und der Rückstand über Kieselgel gereinigt. Man erhält 3-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-cyclohexanon als farbloses Oel.

H7.5) 109mg 3-(4-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propoxy}-phenyl)-cyclohexanon und 21mg O-Methylhydroxylamin-hydrochlorid werden in 5ml Pyridin 3 Stunden bei 85°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt und der Rückstand mit tert. Butylmethylether und 0.5N Salzsäure verrührt. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung als farbloses Oel.

<u>Beispiel H8):</u> In analoger Weise wie vorstehend beschrieben können auch die Beispiele der nachfolgenden Tabellen hergestellt werden. Die in den Tabellen aufgeführten Verbindungen fallen teilweise als E/Z-Isomerengemische an, obschon in der Kollonne E nur ein Isomer angezeigt ist. In den Tabellen bedeutet Smpt. den Schmelzpunkt in °C, n_D²⁰ ist der Brechungsindex.

Tabelle 1: Verbindungen der Formel

Nr.	E	¹ H-NMR (CDCl₃) 300MHz; Smpt. oder n _D ²⁰
1.1	ON H	1.36 (t,3H), 2.29 (m,2H), 4.10-4.35 (m,6H), 4.59(d,2H),6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.95 (d,2H), 7.42 (d,2H), 8.62 (s,1H)
1.2	,0,N 0	2.30 (m,2H), .32+3.46(s+s,3H), 3.93+3.99 (s+s,3H), 4.18 (t,2H), 4.29 (m,2H), 4.53-4.61 (m,4H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.91 (d,2H), 7.62 (d,2H)

	Т	
1.3	0.N	Oel
	N U	
1.4	_\dot\	Oel
	0.N	
1.5		Oel ·
	.N.	,
1.6	0 -0 -0	2.30 (m,2H), 2.51 (s,3H), 4.08 (s,3H), 4.15 (t,2H), 4.29 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.95 (d,2H), 7.30 (d,2H)
1.7	6	Oel
	N.O.	
1.8	-0.N N.O	2.12 (s,3H), 2.30 (m,2H), 3.88 (s,3H), 3.94 (s,3H), 4.17 (t,2H), 4.29 (t,2H), 4.59 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.83 (s,2H), 6.91 (d,2H), 7.29 (d,2H)
1.9	N.Q	Oel
	~0.N\\	
1.10	N.O	Oel
	-0.N-110	
1.11	- N.	Oel
	0 N N N O	
1.12	`o-N	Oel



1.	.13	O-N	Oel
1.	14	O-N	Oel
1.1		O-N	Oel ·
1.1		O-N	Smpt. 75-77°C
1.17		O-N	Oel
1.18	8	O-N	Oel
1.19		O-N	Oel
1.20	_0	.N. CO	n _D ²⁰ : 1.5680
1.21		0.N	n _D ²⁰ : 1.5686
1.22		0.N-C	1.5686

1.23		n _D ²⁰ : 1.5650
	-0.N	
1.24	Y	N _D ²⁰ : 1.5603
	O.N.	
1.25		N _D ²⁰ : 1.5639
	0.N	
1.26	N.Q	Oel
1.27	N0	Oel
	STO	
1.28	N.O	Oel
	STO	
1.29	-0.N	Oel
1.30	0.00	Oel
	N	Oel
1.3	1 O. _N	
	00	(_)
1.3	32 O. _N	Oel

1.33	9 Q-W	Oel
		·
1.34	O.W.	Oel
		·
1.35	O-N,	
1.36	0-N	
1.37		Oel
	s N.O	·
1.38	7	Oel
	S N.O	
1.39	N.O	Oel
	6-N	
1.40	0	Oel
	O-N O	
1.41	/ N.º	Harz
	6-11	
1.42		Harz
. 9	0-N	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

w.

1.43	Oel	
1.45	N.O	
1		
	Oel	
1.44	N.O	
	N N	
1.45	0.N=()	·
	\$\cappa_N\colon\colon	
1.46		
1		
1.47	0·N	
		·
1.48	3 0.	
1.4	9	
1	0.N	
1.5	50	
	N V	
-		
13.	51	
	O.N	
	I O'U-	
-		本人の一
1	.52 O. _N	

17

1.53	O.N.	
1.54	O.N.	

Tabelle A: Verbindungen der Formeln

$ \begin{array}{c} CI \\ CI \\ CI \\ X_2 \end{array} $ $ CI \\ X_2 $ $ X_2 $	(Ic)
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\$	(ld)
$ \begin{array}{c c} CI & C \\ N & X_1 \\ R_5 & CI & X_2 \end{array} $	(le)
CI CI CI X_2 X_2 X_2 X_2 X_3 X_4 X_2 X_2 X_3 X_4 X_2 X_3 X_4 X_4 X_5 X	(If)
$O \xrightarrow{N} O \xrightarrow{CI} O \xrightarrow{X_1} X_2$ $R_5 \longrightarrow O \xrightarrow{CI} O \xrightarrow{X_2} X_1$	(lg)
$\begin{array}{c c} Cl & Cl & Cl & X_1 \\ \hline & & Cl & Cl & X_2 \\ \hline & & Cl & Cl & X_2 \\ \hline & & Cl & Cl & X_2 \\ \hline & & Cl & Cl & X_2 \\ \hline & & Cl & Cl & X_2 \\ \hline & & Cl & Cl & Cl & Cl & Cl \\ \hline & & Cl & Cl & Cl & Cl & Cl & Cl \\ \hline & & Cl $	(lh)

CI X O X X	(li)
$O \stackrel{N}{\longrightarrow} O - [CH_2]n - O \stackrel{X_2}{\longleftarrow} CI$	
R_5' CI X_1	(lj)
O N C	
CI X_2	(lk)
$O \sim N$ $O \sim [CH_2]n \sim O$ CI	
CI X_2 X_2	(Im)
C=O)NH $C=O$)NH C CI	

Nr.	R ₅
A.1	CH₂OCH₃
A.2	CH ₂ OC ₂ H ₅
A.3	CH ₂ O-n-C ₃ H ₇
A.4	CH ₂ O-n-C ₄ H ₉
A.5	CH ₂ O-n-C ₅ H ₁₁
A.6	CH ₂ O-n-C ₆ H ₁₃
A.7	CH ₂ O-i-C ₃ H ₇
A.8	CH ₂ O-i-C ₄ H ₉
A.9	CH ₂ O-i-C₅H ₁₁
A.10	CH ₂ O-t-C₄H ₉
A.11	CH ₂ OCH ₂ C(CH ₃) ₃
A.12	CH₂OCH₂(c-Propyl)
A.13	CH2OCF3
A.14	CH ₂ OCH ₂ CF ₃
A.15	CH ₂ OCH ₂ CHF ₂
A.16	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ F
A.17	CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
A.18	CH ₂ OCH ₂ C≡CH
A.19	CH ₂ OCH ₂ C≡CCH ₃
A.20	CH(CH ₃)-OCH ₃

Nr.	R₅
A.21	CH(CH ₃)-OC₂H ₅
A.22	CH(CH ₃)-O-n-C ₃ H ₇
A.23	CH(CH ₃)-O-n-C ₄ H ₉
A.24	CH(CH ₃)-O-n-C ₅ H ₁₁
A.25	CH(CH ₃)-O-n-C ₆ H ₁₃
A.26	CH(CH ₃)-O-i-C ₃ H ₇
A.27	CH(CH ₃)-O-i-C ₄ H ₉
A.28	CH(CH ₃)-O-i-C ₅ H ₁₁
A.29	CH(CH ₃)-O-t-C ₄ H ₉
A.30	CH(CH ₃)-OCH ₂ C(CH ₃) ₃
A.31	CH(CH ₃)-OCH ₂ (c-Propyl)
A.32	CH(CH₃)-OCF₃
A.33	CH(CH ₃)-OCH ₂ CF ₃
A.34	CH(CH ₃)-OCH ₂ CHF ₂
A.35	CH(CH ₃)-OCH ₂ CH ₂ F
A.36	CH(CH ₃)-OCH ₂ CH=CH ₂
A.37	CH(CH ₃)-OCH ₂ C≡CH
A.38	CH(CH ₃)-OCH ₂ C≡CCH ₃
A.39	C(CH ₃) ₂ -OCH ₃
A.40	C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
A.41	C(CH ₃) ₂ -O-n-C ₃ H ₇
A.42	C(CH ₃) ₂ -O-n-C ₄ H ₉
A.43 ·	C(CH ₃) ₂ -O-n-C ₅ H ₁₁
A.44	C(CH ₃) ₂ -O-n-C ₆ H ₁₃
A.45	C(CH ₃) ₂ -O-i-C ₃ H ₇
A.46	C(CH ₃) ₂ -O-i-C ₄ H ₉
A.47	C(CH ₃) ₂ -O-i-C ₅ H ₁₁
A.48	C(CH ₃) ₂ -O-t-C ₄ H ₉
A.49	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ C(CH ₃) ₃
A.50	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ (c-Propyl)
A.51	C(CH ₃) ₂ -OCF ₃
A.52	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ CF ₃
A.53	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ CHF ₂
A.54	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ CH ₂ F
A.55	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ CH=CH ₂
A.56	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ C≡CH



Nr.	R ₅
A.57	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ C=CCH ₃
A.58	C(=O)CH ₃
A.59	$C(=0)C_2H_5$
A.60	$C(=O)-n-C_3H_7$
A.61	$C(=O)-n-C_4H_9$
A.62	$C(=0)-n-C_5H_{11}$
A.63	C(=O)-n-C ₆ H ₁₃
A.64	$C(=O)-i-C_3H_7$
A.65	$C(=0)$ -i- C_4H_9
A.66	$C(=O)-i-C_5H_{11}$
A.67	$C(=O)-t-C_4H_9$
A.68	C(=O)-c-Propyl
A.69	C(=N-OCH ₃)CH ₃
A.70	C(=N-OCH ₃)C ₂ H ₅
A.71	C(=N-OCH ₃)-n-C ₃ H ₇
_A.72	C(=N-OCH ₃)-n-C ₄ H ₉
A.73	C(=N-OCH ₃)-n-C ₅ H ₁₁
A.74	$C(=N-OCH_3)-n-C_6H_{13}$ $C(=N-OCH_3)-i-C_3H_7$
A.75	C(=N-OCH ₃)-i-C ₄ H ₉
A.76	$C(=N-OCH_3)-i-C_5H_{11}$
A.77	$C(=N-OCH_3)-t-C_4H_9$
A.78	C(=N-OCH ₃)-c-Propyl
A.79	C(=N-OCH2CH3)CH3
A.80	$C(=N-OCH_2CH_3)C_2H_5$
A.81	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-n-C ₃ H ₇
A.82	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-n-C ₄ H ₉
A.83.	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-n-C ₅ H ₁₁
A.84	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-n-C ₆ H ₁₃
A.85 A.86	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-i-C ₃ H ₇
A.87	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-i-C ₄ H ₉
A.88	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-i-C ₅ H ₁₁
A.89	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-t-C ₄ H ₉
A.90	C(=N-OCH ₂ CH ₃)-c-Propyl
A.91	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)CH ₃
A.92	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)C ₂ H ₅
A.93	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)-n-C ₃ H ₇
Д.30	1 '

Nr.	R ₅
A.94	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)-n-C ₄ H ₉
A.95	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)-n-C ₅ H ₁₁
A.96	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)-n-C ₆ H ₁₃
A.97	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)-i-C ₃ H ₇
A.98	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)-i-C ₄ H ₂
A.99	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-i-C_5H_{11}$
A.100	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)-t-C ₄ H ₆
A.101	C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)-c-Propyl
A.102	C(=N-OCH ₂ C≡CH)CH ₃
A.103	$C(=N-OCH_2C=CH)C_2H_5$
A.104	$C(=N-OCH_2C=CH)-n-C_3H_7$
A.105	C(=N-OCH ₂ C≡CH)-n-C ₄ H ₉
A.106	C(=N-OCH₂C≡CH)-n-C₅H₁₁
A.107	C(=N-OCH ₂ C≡CH)-n-C ₆ H ₁₃
A.108	C(=N-OCH ₂ C≡CH)-i-C ₃ H ₇
A.109	C(=N-OCH ₂ C≡CH)-i-C ₄ H ₉
A.110	C(=N-OCH ₂ C≡CH)-i-C ₅ H ₁₁
A.111	C(=N-OCH ₂ C=CH)-t-C ₄ H ₉
A.112	C(=N-OCH ₂ C=CH)-c-Propyl
A.113	CONHCH ₃
A.114	CONHC₂H₅
A.115	CONH-n-C ₃ H ₇
A.116	CONH-n-C ₄ H ₉
A.117	CONH-n-C ₅ H ₁₁
A.118	CONH-n-C ₆ H ₁₃
A.119	CONH-i-C ₃ H ₇
A.120	CONH-i-C ₄ H ₉
A.121	CONH-i-C ₅ H ₁₁
A.122	
A.123	2-Thienyl
A.124	3-Thienyl
A.125	2-Benzo[b]thienyl
A.126	2-Benzo[b]furyl
A.127	3-Isoxazolyl
A.128	4-Methyl-3-isoxazolyl
A.129	2-Pyridyl



Nr.	R ₅
A.130 A.131 A.132 A.133 A.134 A.135 A.136 A.137	3-Pyridyl 4-Pyridyl 2-Thiazolyl 2-Furyl 5-Brom-2-Thienyl 5-Brom-2-pyridyl 6-Brom-3-pyridyl 5-Trifluormethyl-2-pyridyl

Tabelle 2: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic) worin X₁ und X₂ Chlor und n 2 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 3: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic) worin X₁ und X₂ Chlor und n 3 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 4:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Chlor und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

A entspricht.

<u>Tabelle 5:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic) worin X₁ und X₂ Brom und n 2 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

A entspricht.

Tabelle 6: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic) worin X₁ und X₂ Brom und n 3 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

A entspricht.

Tabelle 7: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic) worin X₁ und X₂ Brom und n 5 ist. und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

A entspricht.

Tabelle 8: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X₁ und X₂ Chlor und n 2 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 9:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 10:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Chlor und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 11:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 12:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 13:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Brom und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 14:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 15: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 16:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Chlor und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 17:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 18:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 19:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie) worin X₁ und X₂ Brom und n 5 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 20:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 21: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X₁ und X₂ Chlor und n 3 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 22: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X₁ und X₂ Chlor und n 5 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 23:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 24:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 25:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X_1 und X_2 Brom und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 26: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ig) worin X₁ und X₂ Chlor und n 2 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 27:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ig) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 28:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ig) worin X_1 und X_2 Chlor und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 29: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ig) worin X₁ und X₂ Brom und n 2 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 30: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ig) worin X₁ und X₂ Brom und n 3 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 31: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ig) worin X₁ und X₂ Brom und n 5 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 32:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 33:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 34:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih) worin X_1 und X_2 Chlor und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 35:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 36:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 37:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ih) worin X_1 und X_2 Brom und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 38:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ii) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 39:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ii) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 40:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ii) worin X_1 und X_2 Chlor und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 41:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ii) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 42:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ii) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.



Tabelle 43: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ii) worin X₁ und X₂ Brom und n 5 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 44:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik) worin X_1 und X_2 Chlor und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 45:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (lk) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 46:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik) worin X_1 und X_2 Chlor und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 47:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik) worin X_1 und X_2 Brom und n 2 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 48:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 49:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ik) worin X_1 und X_2 Brom und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 50: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im) worin X₁ und X₂ Chlor und n 2 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 51: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im) worin X_1 und X_2 Chlor und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 52:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im) worin X₁ und X₂ Chlor und n 5 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 53: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im) worin X₁ und X₂ Brom und n 2 ist, und der Substituent R₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.



<u>Tabelle 54:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im) worin X_1 und X_2 Brom und n 3 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

<u>Tabelle 55:</u> Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Im) worin X_1 und X_2 Brom und n 5 ist, und der Substituent R_5 für eine Verbindung jeweilen einer Zeile A.1 bis A.137 der Tabelle A entspricht.

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)

Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanon	_	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%
	0070	20/0	20 /0

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

Beispiel F2: Lösungen	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	_	-
Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	_	_
Epoxidiertes Kokosnussöl	_		1%	5%
Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)			94%	J /6
,			J-7/0	-

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel F3: Granulate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8% ⁻	21%
Kaolin	94%		79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.



Biologische Beispiele

Beispiel B1: Wirkung gegen Heliothis virescens Raupen

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von Heliothis virescens besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frasschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bezw. die prozentuale Reduktion des Frasschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen Heliothis virescens in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.1 bis 1.34 und 1.37 bis 1.44 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel B2 Wirkung gegen Plutella xylostella Raupen

Junge Kohlpflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Kohlpflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von Plutella xylostella besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frasschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bezw. die prozentuale Reduktion des Frasschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen Heliothis virescens in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.1 bis 1.34 und 1.37 bis 1.44 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel B3: Wirkung gegen Spodoptera littoralis

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, enthaltend 400 ppm Wirkstoff, besprüht, nach Antrocknen des Spritzbelags mit 10 Raupen des ersten Stadiums von Spodoptera littoralis besiedelt und dann in einen Plastikbehälter gegeben. Aus den Vergleichen der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens zwischen den behandelten und unbehandelten Pflanzen werden 3 Tage später die prozentuale Reduktion der Population und die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen Heliothis virescens in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.1 bis 1.34 und 1.37 bis 1.44 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel

$$R_{6}$$
 $O-N$
 A_{0}
 A_{1}
 A_{1}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{2}
 A_{3}
 A_{3}
 A_{4}
 A_{5}
 A_{5}

- 54 -

worin

A₀, A₁ und A₂ unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C₁-C₀Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit Halogen oder C₃-C₈Cycloalkyl substituiert ist;

eine C1-C6Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander einbis sechsmal mit Halogen oder C3-C8Cycloalkyl substituiert ist;

O, NR₁₁, S, SO oder SO₂; Y

X₁ und X₂ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, $C_1\text{-}C_6\text{Alkoxy},\ C_1\text{-}C_6\text{Haloalkoxy},\ C_2\text{-}C_6\text{Alkenyloxy},\ C_2\text{-}C_6\text{Haloalkenyloxy},\ C_2\text{-}C_6\text{Alkinyloxy},\ C_2\text{-}C_6\text{Alki$ $-S(=O)-C_1-C_6Alkyl, -S(=O)_2-C_1-C_6Alkyl, C_1-C_6Alkoxycarbonyl oder C_3-C_6Haloalkinyloxy;\\$ wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R₃ unabhängig voneinander sind;

O. NR₁₁, S. SO oder SO₂; Q

O, NR₁₁, S, (30, SO₂, -C(=0)-O-, -O-C(=0)-, -C(=0)-NR₁₁- oder -NR₁₁-C(=0)-;

eine Bindung, O, NR_{11} , S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)- NR_{11} - oder T -NR₁₁-C(=0)-;

Ď is CH or N:

H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, $C_2-C_6Alkenyl,\ C_2-C_6Haloalkenyl,\ C_2-C_6Alkinyl,\ C_1-C_6Alkoxy,\ C_1-C_6Haloalkoxy,\ C_2-C_6Alkenyl-C_6Alkenyl-C_6Haloalkoxy,\ C_2-C_6Alkenyl-C_6Haloalkoxy,\ C_2-C_6Alkenyl-C_6Ha$ oxy, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy, C_2 - C_6 Alkinyloxy, -S(=O)- C_1 - C_6 -Alkyl, -S(=O)₂- C_1 - C_6 -Alkyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₃-C₆Haloalkinyloxy, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl) oder N(C₁-C₆Alkyl)₂ worin



die beiden Alkylgruppen unabhängig voneinander sind; wobei, wenn k grösser als 1 ist, die Substituenten R₄ unabhängig voneinander sind;

 R_5 C_1 - C_{12} Alkyl, welches mit ein bis fünf Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -N₃, NO₂, OH, C₃-C₈Cycloalkyl, C₃-C₈Cycloalkoxy, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₃-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆Alkoxy, -P(=O)(OC₁-C₆Alkyl)₂, -S(O)_q-R₁₃, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl) und N(C₁-C₆Alkyl)₂ substituiert ist;

C₃-C₈Cycloalkyl, welches ein- bis fünffach unabhängig voneinander substituiert ist mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₆Alkyl, Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl) und N(C₁-C₆Alkyl)₂, worin die beiden Alkylgruppen voneinander unabhängig sind;

-N(R₇)₂, worin die beiden R₇ voneinander unabhängig sind; -C(=O)-O-R₈, -C(=O)-R₉, -C(=O)-NH-R₉, -C(=N-O-R₉)R₁₀, -C(=N-NH-R₉)R₁₀, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl oder Heterocyclyl ist;

worin die Alkenyl und Alkinyl Radikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach unabhängig voneinander substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, -N₃, CN, NO₂, OH, C₃-C₆Cycloalkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkoxy, C₃-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl-C₁-C₆Alkyl, C₂-C₆Alkoxy-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkinyloxy-C₁-C₆alkyl, -P(=O)(OC₁-C₆Alkyl)₂, -S(O)_q-R₁₃, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl) und N(C₁-C₆Alkyl)₂, worin die beiden Alkylgruppen voneinander unabhängig sind;

und worin die unter R₅ genannten Heterocyclylradikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆ Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₃-C₈Cycloalkyl-C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl-C₁-C₆Alkylcar

alkenylthio, C_1 - C_6 Haloalkylthio, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 Haloalkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Alkenyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_6 Alkinyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 Alkyl), C_1 - C_6 Alkyl), C_1 - C_6 Alkyl), C_1 - C_6 Alkyl), C_1 - C_6 Alkylamino, C_1 - C_6 Alkoxycarbonylamino und C_1 - C_6 Alkylaminocarbonylamino;

oder, falls A_0 eine C_1 - C_6 Alkylenbrücke ist, R_5 C_3 - C_6 Alkylen bedeutet, welches mit einem der C-Atome von A_0 verbunden ist;

oder, wenn R₄ und die Gruppe –C(≈NOR₅)R₅ in ortho-Stellung zueinander stehen, R₄ und R₅ gemeinsam eine C₂-C₅Alkylenbrücke bilden, worin eine oder zwei CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch O, NR₁₂, S oder SO ersetzt sein können, und worin die CH₂-Gruppen gegebenenfalls ein- oder zweifach durch Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₅Alkyl, C₁-C₅Alkyl, C₁-C₅Alkoxy oder C₁-C₅Alkoxy substituiert sind;

R₆ H, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder Benzyl, worin die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylradikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach unabhängig voneinander substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, -N₃, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₃-C₆Cycloalkyl-C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkylthio, C₂-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinylthio, C₃-C₆Cycloalkyl-C₁-C₆alkylthio, C₃-C₆Haloalkinyl, C₂-C₆Haloalkenylthio, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkyl), NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl), C₁-C₆Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆Alkylcarbonylamino, C₁-C₆Alkylaminocarbonylamino;

und die Aryl-, Heterocyclyl - und Benzylradikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach unabhängig voneinander substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₃-C₈Cycloalkyl-C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkylthio, C₂-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinylthio, C₃-C₆Cycloalkyl-C₁-C₆Alkylthio, C₃-C₆Haloalkinyl, C₂-C₆Haloalkenylthio, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆Alkoxy-



 $C_1-C_6 alkyl,\ C_1-C_6 Haloalkoxy-C_1-C_6 alkyl,\ C_2-C_6 Alkenyloxy-C_1-C_6 alkyl,\ C_2-C_6 Haloalkenyloxy-C_1-C_6 alkyl,\ C_3-C_6 Alkinyloxy-C_1-C_6 alkyl,\ NH_2,\ NH(C_1-C_6 Alkyl),\ N(C_1-C_6 Alkyl)_2,\ C_1-C_6 Alkyl-carbonylamino,\ C_1-C_6 Haloalkylcarbonylamino,\ C_1-C_6 Alkoxycarbonylamino\ und\ C_1-C_6 Alkyl-aminocarbonylamino;$

 R_7 H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_1 - C_3 -Haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 Alkoxycarbonyl oder C_3 - C_8 Cycloalkyl;

R₈ H, C₁-C₁₂Alkyl welches unabhängig voneinander ein- bis fünfach mit Halogen, -N₃, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylthio, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂ oder C₁-C₆Alkyl-carbonylamino substituiert ist; C₃-C₈Cycloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₂-C₆Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder Benzyl, worin die Aryl, Heterocyclyl und Benzyl Radikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₆Alkinyloxy, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkylthio, C₂-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinylhio, C₁-C₆Alkylthio, C₃-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinylhio, C₁-C₆Alkylthio, C₃-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkinylhio, C₁-C₆Alkyllhio, C₃-C₆Alkenylthio, C₃-C₆Alkyllhio, C₃-C₆Alky

H, C₁-C₁₂Alkyl welches gegebenenfallls unabhängig voneinander ein- bis fünfach mit Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylthio, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂ oder C₁-C₆Alkyl-carbonylamino substituiert ist; C₃-C₈Cycloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₂-C₆Alkinyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder Benzyl, worin die Aryl-, Heterocyclyl- und Benzyl-Radikale unsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach substituiert sind mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Alkinylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₁-C₆Alkylthio, C₁-C₆Alkyllhio, C

R₁₀ H, C₁-C₁₂Alkyl, welches gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis fünfach mit Halogen, CN, NO₂, OH, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Alkylthio, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂ oder C₁-C₆Alkyl-carbonylamino substituiert ist; C₃-C₈Cycloalkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Alkinyl, Aryl, Heterocyclyl oder Benzyl, worin die Aryl, Heterocyclyl und Benzyl Radikale umsubstituiert oder je nach Substitutionsmöglichkeit ein- bis fünffach substituiert mit Substituenten welche unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen, CN, NO₂, OH, SH, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆Alkylcarbonyl, NH₂, NH(C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkylcarbonylamino, C₁-C₆Alkyl), N(C₁-C₆Alkyl)₂, C₁-C₆Alkyl-carbonylamino, C₁-C₆Haloalkylcarbonylamino, C₁-C₆Alkoxycarbonylamino und C₁-C₆Alkylaminocarbonylamino;

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₆Alkyl-carbonyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₃-C₈Cycloalkyl-C₁-C₆alkyl oder C₃-C₈Cycloalkylcarbonyl; und

R₁₃ H, C₁-C₆Alkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₃-C₆Alkinyl oder C₁-C₆Haloalkyl;

k 0, 1, 2, 3 oder 4;

m 1 oder 2; und

q 0, 1 oder 2 ist;

gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform.

- 2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I) in freier Form.
- Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind.
- 4. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), worin D CH ist.
- 5. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), worin A₃ Propylen ist.
- 6. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), worln R_5 C_1 - C_{12} Alk-oxy- C_1 - C_{12} alkyl ist.
 - 7. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), worin R5 Heterocyclyl ist.

- 8. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.
- 9. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein pestizides Mittel wie in Anspruch 8 beschrieben auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.



Zusammenfassung

Beschrieben werden Verbindungen der Formel

worin A_0 , A_1 und A_2 unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C_1 - C_6 Alkylen-brücke:

A₃ eine C₁-C₆Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander einbis sechsmal mit Halogen oder C₃-C₆Cycloalkyl substituiert ist;

Y beispielsweise O, S, SO oder SO₂;

X₁ und X₂ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

R₁, R₂ und R₃ beispielsweise H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl oder C₂-C₆Alkinyl;

Q beispielsweise O, S, SO oder SO₂;

W beispielsweise O, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, oder -O-C(=O)-;

T beispielsweise eine Bindung, O, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, oder -O-C(=O)-;

D is CH or N;

R₄ beispielsweise H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl oder C₁-C₆Haloalkyl;

R₅ beispielsweise C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, oder -N(R₇)₂;

R₇ H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₃-Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl oder C₃-C₆Cycloalkyl;

k 0, 1, 2, 3 oder 4; m 1 oder 2; und q 0, 1 oder 2 ist;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, Schädlings-bekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, oder einem agrochemisch verwendbaren Salz davon, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut und ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen.